

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-178456

(43)Date of publication of application : 27.06.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/10

C08F 4/00

C08F 8/42

C08L 33/08

C08L 43/04

(21)Application number : 11-253375

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1999

(72)Inventor : FUJITA MASAYUKI
HASEGAWA NOBUHIRO
SHIMIZU YASUO
NAKAGAWA YOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 10285797 Priority date : 08.10.1998 Priority country : JP

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition capable of giving cured products with highly sustainable heat resistance and weatherability and improved coatability with alkyd coating materials by making the composition include s specific vinyl polymer and a polymeric plasticizer.

SOLUTION: This curable composition is obtained by including (A) 100 pts.wt. of a vinyl polymer having at least one crosslinkable functional group (pref. (meth)acrylic polymer or the like) and (B) 5-150 pts.wt. of a polymeric plasticizer (pref. vinyl polymer, more pref. (meth)acrylic polymer); wherein the molecular weight distribution of the component A (the ratio of weight-average molecular weight to number-average molecular weight determined by gel permeation chromatography) is pref. <1.8 , and the component A is prepared preferably by a living radical polymerization; and the number-average molecular weight of the component B is pref. 500-15,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

- [Claim (a)]
- [Claim 1] The following two components: The vinyl system polymer (I) which has at least one cross-linking functional group, and the hardenability constituent containing a polymer plasticizer (II).
- [Claim 2] The hardenability constituent according to claim 1 whose molecular weight distribution of a vinyl system polymer (I) are less than 1.8.
- [Claim 3] The hardenability constituent according to claim 1 or 2 with which a vinyl system polymer (I) is characterized by being an acrylic (meta) polymer.
- [Claim 4] The hardenability constituent according to claim 1 to 3 with which the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (I) is characterized by being a cross-linking silyl radical.
- [Claim 5] The hardenability constituent according to claim 1 to 3 with which the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (I) is characterized by being an alkenyl radical.
- [Claim 6] The hardenability constituent according to claim 1 to 3 with which the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (I) is characterized by being a hydroxyl group.
- [Claim 7] The hardenability constituent according to claim 1 to 3 with which the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (I) is characterized by being an amino group.
- [Claim 8] The hardenability constituent according to claim 1 to 3 characterized by the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (I) being a radical which has the carbon-carbon double bond of polymerization nature.
- [Claim 9] The hardenability constituent according to claim 1 to 3 with which the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (I) is characterized by being an epoxy group.
- [Claim 10] The hardenability constituent according to claim 1 to 9 characterized by manufacturing a vinyl system polymer (I) according to a living radical polymerization.
- [Claim 11] The hardenability constituent according to claim 10 with which a living radical polymerization is characterized by being an atomic migration radical polymerization.
- [Claim 12] The hardenability constituent according to claim 11 with which an atomic migration radical polymerization is characterized by making into a catalyst the complex chosen from the transition metal complex which uses the 7th group of the periodic table, eight groups, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal.
- [Claim 13] The hardenability constituent according to claim 12 characterized by being the complex with which the metal complex made into a catalyst is chosen from the group which it becomes from the complex of copper, nickel, a ruthenium, or iron.
- [Claim 14] The hardenability constituent according to claim 13 characterized by the metal complex made into a catalyst being a copper complex.
- [Claim 15] A hardenability constituent given in claim 1 term whose number average molecular weight of a polymer plasticizer (II) is 500-15000.
- [Claim 16] A hardenability constituent given in claim 1 term whose number average molecular weight of a polymer plasticizer (II) is 800-10000.
- [Claim 17] A hardenability constituent given in claim 1 term whose number average molecular weight of a polymer plasticizer (II) is 1000-8000.
- [Claim 18] It is [claim 1 whose polymeric plasticizer (II) is a vinyl system polymer, or] a hardenability constituent given in any 1 term among 15-17.
- [Claim 19] It is [claim 1 whose molecular weight distribution of a polymer plasticizer (II) are less than 1.8, or] a hardenability constituent given in any 1 term among 15-18.
- [Claim 20] It is [claim 1 to which a polymer plasticizer (II) is characterized by being an acrylic (meta) polymer, or] a hardenability constituent given in any 1 term among 15-19.
- [Claim 21] It is [claim 1 characterized by the manufacturing method of a polymeric plasticizer (II) being a living radical polymerization method, or] a hardenability constituent given in any 1 term among 15-20.
- [Claim 22] It is [claim 1 characterized by the manufacturing method of a polymeric plasticizer (II) being an atomic migration radical polymerization method, or] a hardenability constituent given in any 1 term among 15-21.
- [Claim 23] Claim 1 to which the amount of the polymeric plasticizer (II) used is characterized by being the 5 - 150 weight section to the vinyl system (polymer I) 100 weight section which has at least one cross-linking functional group, or the hardenability constituent of 15 - 22 publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a hardenability constituent. Furthermore, it is related with the hardenability constituent which contains in detail the vinyl system polymer which has at least one cross-linking functional group, and a polymer plasticizer.

[0002]

[Description of the Prior Art] What has a functional group at a functional group, especially the end with the polymer of the vinyl system obtained according to a radical polymerization by one side of the polymer obtained by ionic polymerization or condensation polymerization is hardly put in practical use yet. Also in the vinyl system polymer, the acrylic (meta) polymer has the property which is not acquired in the above-mentioned polyether system polymers, such as high weatherability and transparency, a hydrocarbon system polymer, or a polyester system polymer, and what has an alkenyl radical and a cross-linking silyl radical in a side chain is used for the coating of high weatherability etc. On the other hand, polymerization control of an acrylic polymer is not easy because of the side reaction, and installation of the functional group to an end etc. is very difficult.

[0003] If the vinyl system polymer which has an alkenyl radical at the chain end can be obtained by the simple approach, the hardened material which excelled [side chain] in hardened material physical properties as compared with what has a cross-linking radical can be obtained.

Therefore, although the manufacturing method has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially. For example, the synthesis method of the acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end (meta) which uses alkenyl radical content disulfide as a chain transfer agent is indicated by JP,1-247403,A and JP,5-255415,A.

[0004] In JP,5-262808,A, the vinyl system polymer which has hydroxyl in both ends is compounded using the disulfide which has hydroxyl, and the synthesis method of the acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end (meta) is further indicated using the reactivity of hydroxyl.

[0005] In JP,5-211922,A, the vinyl system polymer which has hydroxyl in both ends is compounded using the polysulfide which has hydroxyl, and the synthesis method of the acrylic polymer which has a silyl radical at the end (meta) is further indicated using the reactivity of hydroxyl.

[0006] By these approaches, it is difficult to introduce a functional group into both ends certainly, and the hardened material which has a satisfactory property cannot be obtained. In order to introduce a functional group into both ends certainly, a chain transfer agent must be used in large quantities, and it is a production process top problem. Moreover, since the usual radical polymerization is used by these approaches, the molecular weight of the polymer obtained and control of molecular weight distribution (ratio of number average molecular weight and number average molecular weight) are difficult.

[0007] Artificers have invented many to such a Prior art about the vinyl system polymer which has cross-linking functional groups various until now at the end, its manufacturing method, a hardenability constituent, and an application (see JP,11-080249,A, JP,11-080250,A, JP,11-

005815,A, JP,11-116617,A, JP,11-116606,A, JP,11-080571,A, JP,11-080570,A, JP,11-130931,A, JP,11-100433,A, JP,11-116763,A, JP,9-272714,A, JP,9-272715,A, etc.).

[0008] For example, the hardened material obtained from the vinyl system polymer which has the hydroxyl group or hydrolysis nature machine combined with the silicon atom, and has the silicon content radical (henceforth a "cross-linking silyl radical") which can construct a bridge by forming siloxane association, or its constituent is excellent in thermal resistance or weatherability, and is used for various applications, such as a structural elastic sealant, a sealing material for multiple glass, a coating, a coating material, and a sealing agent.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It has good paintwork, in case the hardened material which uses as a hardening component the vinyl system polymer which ***** this cross-linking functional group at least has good thermal resistance and weatherability and a coating is applied on it. However, if plasticizers with comparatively low molecular weight, such as phthalic ester well known from the former, are used in order to lower the viscosity of a compound, it will become difficult for the hardened material to maintain early physical properties in the long run, when a plasticizer flows out with time by heat or the rainfall. Moreover, when the coating called an alkyd paint is applied, it also has the fault of a coating drying and being hard to harden it.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached [that the thermal resistance of the hardened material of the vinyl system polymer which has at least one cross-linking functional group, and weatherability are held over a long period of time, and the paintwork of the alkyd paint to a hardened material top can be improved, and] a header and this invention by using a polymeric plasticizer in view of the above-mentioned present condition.

[0011] Namely, two components of the following [this invention]: they are the vinyl system polymer (I) which has at least one cross-linking functional group, and a hardenability constituent containing a polymer plasticizer (II). As a vinyl system polymer (I), although limitation is not carried out, it is desirable that it is an acrylic (meta) polymer. As a cross-linking functional group of a vinyl system polymer (I), although limitation is not carried out, a cross-linking silyl radical, an alkenyl radical, a hydroxyl group, the amino group, the carbon-carbon double bond of polymerization nature, its epoxy group, etc. are desirable.

[0012] The location of the cross-linking functional group of a vinyl system polymer (I) has a desirable end, although limitation is not carried out. In addition, although you may have the same functional group as the interior of a principal chain, when asking for rubber elasticity the hardened material made to construct a bridge, it is desirable to have a functional group only at the end. Although especially the number of the cross-linking functional groups of a vinyl system polymer (I) is not limited, in order to obtain a hardened material with more high cross-linking, it is averaged and is 1.5 or more pieces more preferably 1.2 or more pieces one or more pieces.

[0013] Although limitation is not carried out, as for a vinyl system polymer (I), being manufactured according to a living radical polymerization is desirable, and it is more desirable that it is an atomic migration radical polymerization. Furthermore, although limitation is not carried out, as for an atomic migration radical polymerization, it is desirable to make into a catalyst the complex chosen from the transition metal complex which uses the 7th group of the periodic table, eight groups, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal, it is more desirable, and especially a copper complex is desirable [a radical polymerization] especially, [of the complex chosen from the group which consists of a complex of copper, nickel, a ruthenium, or iron]

[0014] As a polymer plasticizer (II), although limitation is not carried out, it is desirable that it is number average molecular weight 800-10000. Although limitation is not carried out, as for a polymeric plasticizer (II), it is desirable that it is a vinyl system polymer, and it is desirable that it is an acrylic polymer further (meta).

[0015] Although limitation is not carried out, as for a polymeric plasticizer (II), being manufactured according to a living radical polymerization is desirable, and it is more desirable that it is an atomic migration radical polymerization. Furthermore, although limitation is not carried out, as for an atomic migration radical polymerization, it is desirable to make into a

catalyst the complex chosen from the transition metal complex which uses the 7th group of the periodic table, eight groups, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal, it is more desirable, and especially a copper complex is desirable [a radical polymerization] especially, [of the complex chosen from the group which consists of a complex of copper, nickel, a ruthenium, or iron]

[0016]

[Embodiment of the Invention] The hardenability constituent of this invention comes to contain an above-mentioned vinyl system polymer (I) and an above-mentioned polymer plasticizer (II). Below, the hardenability constituent of this invention is explained in full detail.

[0017] It is not limited especially as a vinyl system monomer which constitutes the principal chain of the vinyl system polymer (I) of >> [principal chain] this invention about << vinyl system polymer (I), but various kinds of things can be used. If it illustrates, an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), An ethyl acrylate, acrylic-acid (meta)-n-propyl, acrylic-acid (meta)-tert-butyl, isopropyl, (Meta) Acrylic-acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid-tet-butyl, acrylic-acid (meta)-n-pentyl, (Meta) Acrylic-acid-n-hexyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid-n-heptyl, acrylic-acid (meta)-n-octyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) nonyl, (Meta) Acrylic-acid DESHURU, acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic-acid toluyl, acrylic-acid (meta) benzyl, acrylic-acid (meta)-2-methoxy ethyl, (Meta) Acrylic-acid-3-methoxy butyl, acrylic-acid (meta)-2-hydroxyethyl, (Meta) 2-hydroxypropyl acrylate, acrylic-acid (meta) stearyl, (Meta) Metaglycidyl acrylate, acrylic-acid (meta) 2-aminoethyl, (Meta) gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane, the ethyleneoxide addition product of an acrylic acid (meta), Acrylic-acid trifluoromethyl methyl, an acrylic-acid (meta) 2-trifluoro methylethyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro ethyl ethyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro ethyl-2-perfluoro butyl ethyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro ethyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro methyl, (Meta) Acrylic-acid JIPA fluoro methyl methyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro methyl-2-perfluoro ethyl methyl, (Meta) Acrylic-acid 2-perfluoro hexyl ethyl, acrylic-acid (meta) 2-perfluoro DESHURU ethyl, (Meta) Acrylic-acid (meta) system monomers, such as acrylic-acid 2-perfluoro hexadecyl ethyl; Styrene, (Meta) Styrene system monomers, such as vinyltoluene, alpha methyl styrene, KURORU styrene, a styrene sulfonic acid, and its salt; Perfluoro ethylene, Fluorine content vinyl monomers, such as a perfluoro propylene and vinylidene fluoride; Vinyltrimethoxysilane, Silicon content vinyl system monomers, such as vinyltriethoxysilane; A maleic anhydride, Monoalkyl ester and dialkyl ester of a maleic acid and a maleic acid; A fumaric acid, Monoalkyl ester and dialkyl ester of a fumaric acid; Maleimide, Methyl maleimide, ethylmaleimide, propyl maleimide, butylmaleimide, Hexyl maleimide, octyl maleimide, dodecyl maleimide, stearyl maleimide, Maleimide system monomers, such as phenyl maleimide and cyclohexyl maleimide; Acrylonitrile, Nitrile group content vinyl system monomers, such as a methacrylonitrile; Acrylamide, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylamide; Vinyl acetate, Conjugated dienes, such as alkenes; butadienes, such as vinyl vinyl, and a propylene, and an isoprene; a vinyl chloride, a vinylidene chloride, and cinnamic acid allyl alcohol, etc. are mentioned. These may be used independently, and even if it carries out copolymerization of the plurality, they are not cared about. Especially, the styrene system monomer from physical properties etc. and (meta) acrylic-acid system monomer of a product are desirable. More preferably, it is an acrylic ester monomer and a methacrylic ester monomer, is an acrylic ester monomer especially preferably, and is butyl acrylate still more preferably. In this invention, it is desirable other monomers, copolymerization, and that may carry out block copolymerization further and these desirable monomers are contained 40% by the weight ratio in these desirable monomers in that case. In addition, an acrylic acid (meta) expresses an acrylic acid and/or, or a methacrylic acid with the above-mentioned transcription.

[0018] Although especially the molecular weight distribution of the polymer (I) of this invention, i.e., the ratio of the weight average molecular weight measured with gel permeation chromatography and number average molecular weight, are not limited, it is less than 1.8 preferably, is 1.7 or less preferably, is 1.6 or less more preferably, is 1.5 or less still more preferably, is 1.4 or less especially preferably, and is 1.3 or less most preferably. In the GPC

measurement by this invention, using chloroform as a mobile phase, a polystyrene gel column can perform measurement and number average molecular weight etc. can usually be calculated by polystyrene conversion. Although especially a limit does not have the number average molecular weight of the vinyl system polymer of this invention, the range of 500-1,000,000 is desirable, and 1000-100,000 are still more desirable.

[0019] Although limitation is not carried out, the synthesis method of the vinyl system polymer (I) of <synthesis method of principal chain> this invention has a desirable control radical polymerization, is more desirable, and is desirable, [of especially an atomic migration radical polymerization] [of a living radical polymerization] These are explained below.

[0020] A control radical polymerization radical polymerization method can be classified into the "control radical polymerization method" which can introduce a specific functional group into "the general radical polymerization method" to which copolymerization of the monomer which has a specific functional group, and the vinyl system monomer is only carried out, and the location controlled [end], using an azo compound, a peroxide, etc. as a polymerization initiator. [0021] Although "a general radical polymerization method" is a simple approach, since the monomer which has a specific functional group by this approach is not introduced into a probable polymer, when it is going to obtain a polymer with the high rate of organic-functions-izing, it is necessary to use this specific functional group is not introduced becomes large, by little use conversely. Moreover, since it is a free radical polymerization, the trouble that only a large polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution.

[0022] A "control radical polymerization method" can be classified into the "living radical polymerization method" the polymer of the molecular weight as a design is obtained mostly, by growing without the "chain transfer agent method" the vinyl system polymer which has a functional group at the end is obtained, and a polymerization growth end causing termination reaction etc. by performing a polymerization using the chain transfer agent which has a further specific functional group.

[0023] Although a "chain transfer agent method" can obtain a polymer with the high rate of organic-functions-izing, the chain transfer agent which has quite a lot of specific functional groups to an initiator is required for it, and it has a problem on the financial side also including processing. Moreover, like the above-mentioned "general radical polymerization method", since it is a free radical polymerization, the trouble that it is large and only a polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution.

[0024] While termination reaction cannot occur easily and the narrow (Mw/Mn) is 1.1 to about 1.5) polymer of molecular weight distribution is obtained though it is the radical polymerization made difficult [control] since the termination reaction a "living radical polymerization method" has a high rate of polymerization, and according to coupling of radicals etc. tends to occur unlike these polymerization methods, molecular weight is freely controllable with the preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0025] Therefore, a "living radical polymerization method" has narrow molecular weight distribution, and is more desirable as the manufacture approach of a vinyl system polymer of having the above-mentioned specific functional group for the monomer which can obtain a polymer with low viscosity upwards and has a specific functional group since [of a polymer] it can introduce into the location of arbitration mostly.

[0026] In addition, although living polymerization means the polymerization to which an end always continues having activity and the chain grows in the narrow sense, the pseudo-living polymerization which grows while that by which the end was inactivated, and the activated thing are generally in an equilibrium state is also contained. The definition in this invention is also the latter.

[0027] As for the "living radical polymerization method", research is positively made into groups various in recent years. As the example, for example A journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.), 1994, 116 volumes, the thing using a cobalt porphyrin complex as shown in 7943 pages, Macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules), 1994, The thing using radical scavengers, such as 27 volumes and a nitroxide compound as shown in 7228 pages, "The atomic

migration radical polymerization" (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) etc. which makes an organic halogenide etc. an initiator and makes a transition metal complex a catalyst is raised. [0028] Also in a "living radical polymerization method", an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound An initiator, "The atomic migration radical polymerization method" which carries out the polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst As the manufacture approach of a vinyl system polymer of in addition to the description of the above-mentioned "living radical polymerization method" having a halogen comparatively advantageous to a functional-group conversion reaction etc. at the end, and having a specific functional group from the degree of freedom of a design of an initiator or a catalyst being large, it is still more desirable. As this atomic migration radical polymerization method, Matyjaszewski et al. [for example, J. Journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.) 1995, 117 volumes, 5614 pages, macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995, 28 volumes, 7901 pages, Science (Science) 1996, 272 volumes, 866 pages, WO 96/No. 30421 official report, WO 97/No. 18247 official report, WO 98/No. 01480 official report, WO 98/No. 40415 official report, or Sawamoto et al., 28 volumes, 1721 pages, JP.9-208616A, JP.8-41117A, etc. will be mentioned in macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995. In this invention, although which approach is used among these living radical polymerizations does not have especially constraint, an atomic migration radical polymerization method is desirable.

[0029] Although the living radical polymerization is explained below at the detail, the polymerization using 1 of the control radical polymerizations which can be used for manufacture of the polymer (I) later explained before that, and a chain transfer agent is explained. Especially as a radical polymerization using a chain transfer agent (telomer), although not limited, the following two approaches are illustrated as an approach of obtaining a vinyl system polymer with the end structure suitable for this invention.

[0030] They are the approach of obtaining the polymer of a halogen end, using halogenated hydrocarbon as shown in JP.4-132706A as a chain transfer agent, and a method of obtaining the polymer of a hydroxyl-group end, using a hydroxyl-group content mercaptan or a hydroxyl-group content polysulfide as shown in JP.61-271306A, JP.2594402B, and JP.54-47782A etc. as a chain transfer agent.

[0031] Below, a living radical polymerization is explained. Among those, the approach using radical scavengers, such as a nitroxide compound, is explained first. Generally in this polymerization, a stable nit ROKISHI free radical (= N-O-) is used as a radical capping agent. As such compounds, although limitation is not carried out, the nit ROKISHI free radical from annular hydroxy amines, such as 2, 2, 6, and 6-permutation-1-piperidinyloxy radical and a 2, 5, and 5-permutation-1-pyrrolidinyloxy radical, is desirable. As a substituent, a with a carbon numbers [such as a methyl group and an ethyl group,] of four or less alkyl group is suitable. As a concrete nit ROKISHI free radical compound Although limitation is not carried out, 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical (TEMPO), A 2, 2, 6, and 6-tetraethyl-1-piperidinyloxy radical, A 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-oxo-1-piperidinyloxy radical, 2, 2, 5, and 5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy radical, 1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-2-ISOINDORI nil oxy-radical, N, and N-G tert butylamine oxy-radical etc. is mentioned. Instead of a nit ROKISHI free radical, a free radical with a stable galvinoxyl (galvinoxyl) free radical etc. may be used.

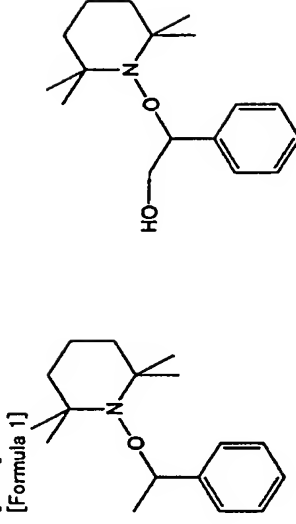
[0032] The above-mentioned radical capping agent is used together with a radical generating agent. It is thought that the resultant of a radical capping agent and a radical generating agent serves as a polymerization initiator, and the polymerization of an addition polymerization nature monomer advances. Although especially both concomitant use rate is not limited, 0.1-10 mols of radical initiators are suitable to radical capping agent 1 Mol.

[0033] As a radical generating agent, although various compounds can be used, the peroxide which may generate a radical is desirable under polymerization temperature conditions. As this peroxide, although limitation is not carried out, there are alkyls perester, such as peroxy carbonates, such as dialkyl peroxide, such as diacyl peroxide, such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, and G t-butyl peroxide, diisopropyl peroxy dicarbonate, and bis(4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate, t-butyl peroxyoctoate, and t-butyl peroxybenzoate,

etc. Especially benzoyl peroxide is desirable. Furthermore, radical generating agents, such as a radical generating nature azo compound like azobisisobutyronitril, can also be used instead of peroxide.

[0034] Macromolecules An alkoxy amine compound as shown in the following figure may be used as an initiator instead of using together a radical capping agent and a radical generating agent as reported by 1995, 28, and 2993.

[0035]



[0036] When using an alkoxy amine compound as an initiator, if what has functional groups, such as a hydroxyl group as it shown in the above figure, is used, the polymer which has a functional group at the end will be obtained. If this is used for the approach of this invention, the polymer which has a functional group at the end will be obtained.

[0037] Although polymerization conditions, such as the monomer and solvent which are used by the polymerization using radical scavengers, such as the above-mentioned nitroxide compound, and polymerization temperature, are not limited, they are the same as that of what is used about the atomic migration radical polymerization explained below, and are not cared about.

[0038] The more desirable atomic migration radical polymerization method as an atomic migration radical polymerization, next a living radical polymerization of this invention is explained. In this atomic migration radical polymerization, an organic halogenide especially the organic halogenide (for example, the carbonyl compound which has a halogen in an alpha position and the compound which has a halogen in the benzylic position) which has reactant high carbon-halogen association, or a halogenation sulfonyl compound is used as an initiator.

[0039] It illustrates concretely -- if it becomes -- C6H5-CH2X, C6H5-C(H)(X)CH3, and C6H5-C(X)(CH3) -- two (however, the inside of the upper chemical formula, C6 H 5 a phenyl group and X chlorine, a bromine, or iodine) --

R1-C(H)(X)-CO two R2, R1-C(CH3)(X)-CO two R2, R1-C(H)(X)

- C(O) R2, R1-C(CH3)(X)-CO R2 (for the inside of a formula, and R1 and R2, a hydrogen

atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group or an aralkyl radical, and X are chlorine, a bromine, or iodine).

R1-C6H4-SO2X (setting at each above-mentioned ceremony, R1 is a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, or an aralkyl radical, and X is chlorine, a bromine, or iodine) etc. is mentioned.

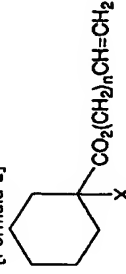
[0040] The organic halogenide or halogenation sulfonyl compound which has functional groups other than the functional group which starts a polymerization as an initiator of an atomic migration radical polymerization can also be used. In such a case, the vinyl system polymer which has a functional group at one principal chain end, and has the growth end structure of an atomic migration radical polymerization at the principal chain end of another side is manufactured. As such a functional group, an alkenyl radical, a cross-linking silyl radical, hydroxyl, an epoxy group, the amino group, an amide group, etc. are mentioned

[0041] What has the structure which it is not limited as an organic halogenide which has an alkenyl radical, for example, is shown in a general formula 1 is illustrated.

R4R5C(X)-R6-R7-C(R3)=CH2 (1)

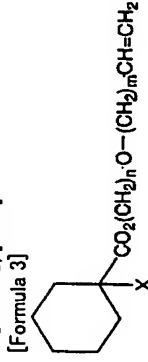
the inside of a formula, and R3 --- hydrogen or a methyl group, and R4 and R5 --- hydrogen --- The univalent alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl or the thing mutually connected in the other end, and R6 [or] - C(O) O- (ester group), -C(O)- (keto radical) or o-, m-, p-phenylene group, X in which R7 may include one or more ether linkage by direct coupling or the divalent organic radical of carbon numbers 1-20 as an example of chlorine, a bromine, or the iodine substituents R4 and R5 Hydrogen, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, etc. are mentioned. R4 and R5 may be connected in the other end, and they may form the annular frame.

[0042] As an example of an organic halogenide of having the alkenyl radical shown by the general formula 1 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)\text{nCH}=\text{CH}_2$, Hthree cc(H) (X) C(O) O(CH₂) nCH=CH₂, 2(H₃C) C(X) C(O) O(CH₂) nCH=CH₂, CH₃CH₂C(H) (X) C(O) O(CH₂) nCH=CH₂, [0043]



[0044] (Setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and n are the integer of 0-20)

XCH₂C(O) O nO (CH₂) mCH=CH₂, H₃cc (CH₂) (H) (X) C(O) O(CH₂) nO(CH₂) mCH=CH₂, 2 (H₃C) CX(X) C(O) O(CH₂) nO(CH₂) mCH=CH₂, CH₃CH₂C(H) (X) C(O) O(CH₂) nO(CH₂) mCH=CH₂. [0045]



[0046] (Setting at each above-mentioned ceremony, for chlorine, a bromine or iodine, and n, the integer of 1–20 and m are [X] the integer of 0–20)
o, m, p-XCH₂-C₆H₄-CH₂ n-CH=CH₂, o and m, p-C₆H₄-CH₂(H) (X)-C₆H₄-(CH₂) n-CH=CH₂, o and m, and p-CH₃ — CH₂C(H) (X)—C₆H₄-(CH₂) n-CH=CH₂ (each above-mentioned formula — setting — X — chlorine —). A bromine or iodine, and n are the integer of 0–20.

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-n-O-(CH₂) (CH₂) m-CH=CH₂, o and m, and p-CH₃ — C(H) (X)-C₆H₄-(CH₂) n-O-(CH₂) m-CH=CH₂, o and m, and p-CH₃CH₂ — C(H) (X)-C₆H₄-(CH₂) n-O-(CH₂) m-CH=CH₂ (in each above-mentioned formula). For chlorine, a bromine or iodine, and n, the integer of 1-20 and m are [X] the integer of 0-20.

o, m, and p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o and m, and p-CH₃ — C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o and m, and p-CH₃CH₂ — C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂ (each above-mentioned formula — setting — X — chlorine, a bromine, or iodine —), n is the integer of 0-20.

o, m, and p-XCH₂-C₆H₄-O-n-O-(CH₂) m-CH=CH₂, o and m, p-CH₃C(CH₃)₂(H) — (X)—C₆H₄-O-(CH₂) n-O-(CH₂) m-CH=CH₂, o and m, and p-CH₃C(CH₃)₂C(CH₃)₂ — (H)(X)—C₆H₄-O-(CH₂) n-O-(CH₂) — m-CH=CH — two (in each above-mentioned formula) For chlorine, a bromine or iodine, and n, the integer of 1-20 and m are [X] the integer of 0-20.

[0047] The compound further shown by the general formula 2 as an organic halogenide which has an alkanyl radical is mentioned.

$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_3)-\text{R}_7-\text{C}(\text{R}_4)(\text{X})-\text{R}_8-\text{R}_5 \quad (2)$$

(the inside of a formula, and R3, R4, R5, R7 and X — the same — the same — R8 — direct coupling, -C(O) O- (ester group), and -C(O)- (keto radical) or o-, m-, and p-phenylene group are expressed)

[0048] Although R6 is direct coupling or the divalent organic radical (one or more ether linkage may be included) of carbon numbers 1-20, when it is direct coupling, the vinyl group has

combined with the carbon which has combined the halogen, and it is an allyl halide ghost. In this case, since carbon-halogen association is activated by the contiguity vinyl group, there may not necessarily be need of having C(O) O set, a phenylene group, etc. as R8, and may be direct coupling. When R7 is not direct coupling, in order to activate carbon-halogen association, as R8, O sets, a C(O) C(O) radical, and a phenylene group are desirable.

[0049] If the compound of a general formula 2 is illustrated concretely, CH₂=CHCH₂X, CH₂=C(CH₃)CH₂X, CH₂=CHC(H)(X)CH₃, CH₂=C(C(CH₃)(H)(X))CH₃, CH₂=CHC(X)(CH₃)₂,

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})$ C2H5, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})$ CH(CH₃)₂, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})$ C6H₅, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})$ CH₂C6H₅, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})$ -CO₂R, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})$ -CO₂R, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})$ -CO₂H, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})$ -CO₂R, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})$ -CO₂H, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})$ -C6H₅, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})$ -C6H₅, and $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})$ -C6H₅ (each above-mentioned formula — setting — X — chlorine and a bromine —). Or iodine and R can mention the alkyl group of carbon numbers 1–20, an aryl group, an aralkyl radical, etc.

[0050] If the example of a halogenation sulfonyl compound of having an alkenyl radical is given, they will be *o*-, *m*-, *p*-CH₂=CH-(CH₂) *n*-C₆H₄-SO₂X, *o*-, *m*-, *p*-CH₂=CH-(CH₂) *n*-O-C₆H₄-SO₂X, etc. (setting at each above-mentioned ceremony, for X, chlorine, a bromine or iodine, and *n* are the integer of 0-20).

[0051] What has the structure which it is not limited especially as an organic halogenide which has the above-mentioned cross-linking silyl radical, for example, is shown in a general formula 3 is illustrated

$$\text{R4R5C(X)-R6-R7-C(H)(R3)CH2-[Si(R9)2-b(Y)bO]}_m\text{-Si(R10)3-a(Y)a (3)}$$

the inside of a formula, and R3, R4, R5, R6, R7 and X --- the above --- the same --- R9 and R10 All The alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl radical, Or (R') 3SiO - (R' is the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-20) three R' --- being the same ---

differing -- **** -- when the Tori ORGANO siloxy radical shown is shown and R9 or two or more R 10 exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m is the integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a*mb>=1.

[0052] If the compound of a general formula 3 is illustrated concretely XCH₂C(O) O nSi(CH₂) 3, CH₃C(OCH₃) (H) X C(O) O nSi(CH₂) 3, (OCH₃) 2C(CH₃) X C(O) O nSi(CH₂) (OCH₃) 3, XCH₂C(O) O(CH₂) nSi(CH₃) (OCH₃) 3, CH₃C(OH) X C(O) O(CH₂) nSi(CH₃) (OCH₃) 3, 2(CH₃) C(X) C(O) O(CH₂) nSi₂ (in each above-mentioned formula) (CH₃) (OCH₃). For X, chlorine, a bromine, iodine, and n are the integer of 0-20.

XCH₂C(O) O nO (CH₂) mSi (CH₂) 3 H₃cc (OCH₃) (H) (X) C (O) O nO (CH₂) mSi (CH₂) 3, (OCH₃) 2C (H₃C) (X) C (O) O nO (CH₂) mSi (CH₂) 3, CH₃CH₂C (OCH₃) (H) (X) C (O) O nO (CH₂) mSi (CH₂) 3, XCH₂C (OCH₃) (O) O nO (CH₂) mSi (CH₂) 2 H₃cc (OCH₃) (H) (X) C (O) O nO (CH₂) m-Si (CH₂) (CH₃) 2, 2(H₃C) C(X) C(O) O(CH₂) nO(CH₂) m-Si (CH₃) (OCH₃)₂, and CH₃CH₂C(H) (X) C(O) O(CH₂) nO(CH₂) m-Si (OCH₃) (CH₃)₂ (each above-mentioned formula — setting — X — chlorine —) (OCH₃). For a bromine, iodine, and n, the integer of 1–20 and m are the integer of 0–20.

[illegible]

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2000178456
Publication date: 2000-06-27
Inventor: FUJITA MASAYUKI; HASEGAWA NOBUHIRO; SHIMIZU YASUO; NAKAGAWA YOSHIKI
Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C08L101/10; C08F4/00; C08F8/42; C08F299/00; C08L33/08; C08L43/04; C08L101/00; C08F4/00; C08F8/00; C08F299/00; C08L33/00; C08L43/00; (IPC1-7): C08L101/10; C08F4/00; C08F8/42; C08L33/08; C08L43/04
- European:
Application number: JP19990253375 19990907
Priority number(s): JP19990253375 19990907; JP19980285797 19981008

Report a data error here

Abstract of JP2000178456

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition capable of giving cured products with highly sustainable heat resistance and weatherability and improved coatability with alkyd coating materials by making the composition include s specific vinyl polymer and a polymeric plasticizer. **SOLUTION:** This curable composition is obtained by including (A) 100 pts.wt. of a vinyl polymer having at least one crosslinkable functional group (pref. (meth)acrylic polymer or the like) and (B) 5-150 pts.wt. of a polymeric plasticizer (pref. vinyl polymer, more pref. (meth)acrylic polymer); wherein the molecular weight distribution of the component A (the ratio of weight-average molecular weight to number-average molecular weight determined by gel permeation chromatography) is pref. <1.8, and the component A is prepared preferably by a living radical polymerization; and the number-average molecular weight of the component B is pref. 500-15,000.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178456

(P2000-178456A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 L 101/10

C 0 8 L 101/10

C 0 8 F 4/00

C 0 8 F 4/00

8/42

8/42

C 0 8 L 33/08

C 0 8 L 33/08

43/04

43/04

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号

特願平11-253375

(22) 出願日

平成11年9月7日 (1999.9.7)

(31) 優先権主張番号

特願平10-285797

(32) 優先日

平成10年10月8日 (1998.10.8)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人

000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者

藤田 雅幸

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘

淵化学工業株式会社機能性材料R Dセンタ

一神戸研究所内

(72) 発明者

長谷川 伸洋

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘

淵化学工業株式会社機能性材料R Dセンタ

一神戸研究所内

(74) 代理人

100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 架橋性官能基を少なくとも一個有するビニル系重合体を硬化成分とする硬化性組成物は、良好な耐熱性、耐候性をもち、また、その上に塗料を塗布する際には良好な塗装性を有するが、配合物の粘度を下げるために従来からよく知られているフタル酸エステル等の比較的低分子量の低い可塑剤を用いると、その硬化物は、熱や降雨により可塑剤が経時的に流出することにより、初期の物性を長期的に維持するのは困難となる。またアルキッド塗料と呼ばれる塗料を塗布した場合には、塗料が乾燥、硬化しにくくなる。

【解決手段】 架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体 (I)、高分子可塑剤 (II)、を含有する硬化性組成物を用い、硬化させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(1)、及び、高分子可塑剤(11)、を含有する硬化性組成物。

【請求項2】 ビニル系重合体(1)の分子量分布が1.8未満である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 ビニル系重合体(1)が、(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 ビニル系重合体(1)の架橋性官能基が、架橋性シリル基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項5】 ビニル系重合体(1)の架橋性官能基が、アルケニル基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項6】 ビニル系重合体(1)の架橋性官能基が、水酸基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項7】 ビニル系重合体(1)の架橋性官能基が、アミノ基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項8】 ビニル系重合体(1)の架橋性官能基が、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項9】 ビニル系重合体(1)の架橋性官能基が、エポキシ基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項10】 ビニル系重合体(1)がリビングラジカル重合により製造されることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項11】 リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項10記載の硬化性組成物。

【請求項12】 原子移動ラジカル重合が、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることを特徴とする請求項11記載の硬化性組成物。

【請求項13】 触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体であることを特徴とする請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項14】 触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項13記載の硬化性組成物。

【請求項15】 高分子可塑剤(11)の数平均分子量が500～15000である請求項1項に記載の硬化性組成物。

【請求項16】 高分子可塑剤(11)の数平均分子量が800～10000である請求項1項に記載の硬化性組成物。

【請求項17】 高分子可塑剤(11)の数平均分子量が1000～8000である請求項1項に記載の硬化性組成物。

【請求項18】 高分子可塑剤(11)がビニル系重合体である請求項1あるいは15～17のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項19】 高分子可塑剤(11)の分子量分布が1.8未満である請求項1あるいは15～18のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項20】 高分子可塑剤(11)が、(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1あるいは15～19のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項21】 高分子可塑剤(11)の製造法がリビングラジカル重合法であることを特徴とする請求項1あるいは15～20のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項22】 高分子可塑剤(11)の製造法が原子移動ラジカル重合法であることを特徴とする請求項1あるいは15～21のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項23】 高分子可塑剤(11)の使用量が、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(1)100重量部に対して5～150重量部であることを特徴とする請求項1あるいは15～22記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性組成物に関する。更に詳しくは、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体と高分子可塑剤を含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で官能基、特に末端に官能基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、末端への官能基の導入などは非常に困難である。

【0003】アルケニル基を分子鎖末端に有するビニル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工

業的に製造することは容易ではない。例えば特開平1-247403号公報、特開平5-255415号公報には連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0004】特開平5-262808号公報には、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0005】特開平5-211922号公報には、ヒドロキシル基を有するポリスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して、末端にシリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0006】これらの方法では、両末端に確実に官能基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。両末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量、分子量分布(数平均分子量と数平均分子量の比)のコントロールは困難である。

【0007】このような従来の技術に対し、発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた(特開平11-080249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-116617、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-080570、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763、特開平9-272714号、特開平9-272715号等を参照)。

【0008】例えば、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基(以下、「架橋性シリル基」とも言う)を有するビニル系重合体、あるいはその組成物から得られる硬化物は、耐熱性あるいは耐候性に優れ、建築用弾性シーラントや複層ガラス用シーリング材、塗料、コーティング材、封止材等種々の用途に用いられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】この架橋性官能基を少なくとも一個有するビニル系重合体を硬化成分とする硬化物は、良好な耐熱性、耐候性をもち、また、その上に塗料を塗布する際には良好な塗装性を有する。しかしながら、配合物の粘度を下げるために従来からよく知られているフタル酸エステル等の比較的分子量の低い可塑剤

を用いると、その硬化物は、熱や降雨により可塑剤が経時的に流出することにより、初期の物性を長期的に維持するのは困難となる。またアルキッド塗料と呼ばれる塗料を塗布した場合には、塗料が乾燥、硬化しにくいという欠点をも有している。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の現状に鑑み、高分子可塑剤を用いることにより、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体の硬化物の耐熱性、耐候性を長期にわたり保持し、また硬化物上へのアルキッド塗料の塗装性を改善できることを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明は以下の2成分：架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(1)、及び、高分子可塑剤(11)、を含有する硬化性組成物である。ビニル系重合体(1)としては、限定はされないが、(メタ)アクリル系重合体であることが好ましい。ビニル系重合体(1)の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合、エポキシ基等が好ましい。

【0012】ビニル系重合体(1)の架橋性官能基の位置は、限定はされないが、末端が好ましい。その他に主鎖内部に同様の官能基を有しても構わないが、架橋させた硬化物にゴム弾性を求める場合等には末端のみに官能基を有することが好ましい。ビニル系重合体(1)の架橋性官能基の数は、特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均して1個以上、好ましくは1.2個以上、より好ましくは1.5個以上である。

【0013】ビニル系重合体(1)は、限定はされないが、リビングラジカル重合により製造されることが好ましく、原子移動ラジカル重合であることがより好ましい。さらに、原子移動ラジカル重合は、限定はされないが、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることが好ましく、銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体がより好ましく、中でも銅の錯体が特に好ましい。

【0014】高分子可塑剤(11)としては、限定はされないが、数平均分子量800~10000であることが好ましい。高分子可塑剤(11)は、限定はされないが、ビニル系重合体であることが好ましく、更には(メタ)アクリル系重合体であることが好ましい。

【0015】高分子可塑剤(11)は、限定はされないが、リビングラジカル重合により製造されることが好ましく、原子移動ラジカル重合であることがより好ましい。さらに、原子移動ラジカル重合は、限定はされないが、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体

を触媒とすることが好ましく、銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体がより好ましく、中でも銅の錯体が特に好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の硬化性組成物は、上記のビニル系重合体(Ⅰ)及び高分子可塑剤(Ⅱ)を含有してなるものである。以下に、本発明の硬化性組成物について詳述する。

【0017】<<ビニル系重合体(Ⅰ)について>>

<主鎖>本発明のビニル系重合体(Ⅰ)の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノ

アルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0018】本発明の重合体(Ⅰ)の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。本発明のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500~1,000,000の範囲が好ましく、1000~100,000がさらに好ましい。

【0019】<主鎖の合成法>本発明のビニル系重合体(Ⅰ)の合成法は、限定はされないが、制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。以下にこれらについて説明する。

【0020】制御ラジカル重合

ラジカル重合は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジ

カル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0021】「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないで、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0022】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0023】「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0024】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が1.1~1.5程度)重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0025】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0026】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0027】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、19

94年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトボルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ(Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

10 【0028】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ(Macromolecules)1995年、28巻、7901頁、サイエンス(Science)1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ(Macromolecules)1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0029】以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、後に説明する重合体

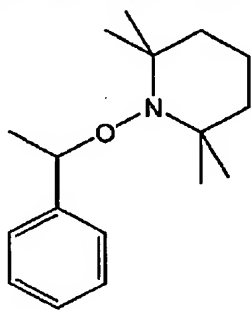
(1)の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0030】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

50 【0031】以下に、リビングラジカル重合について説

明する。そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-O・)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0032】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割*



【0036】アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られる。

【0037】上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

【0038】原子移動ラジカル重合

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。この原子

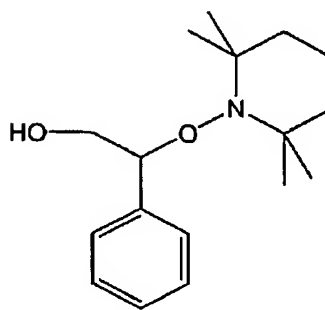
* 合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0033】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0034】Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0035】

【化1】



移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホン化合物等が開始剤として用いられる。

【0039】具体的に例示するならば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)C(H)_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ (ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

$R^1-C(H)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(C(H)_3)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(H)(X)$

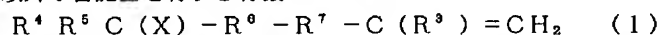
$-C(O)R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-C(O)R^2$ 、

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

$R^1-C_6H_4-SO_2X$

(上記の各式において、 R^1 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

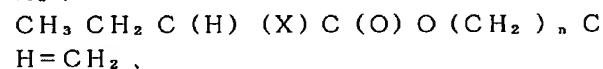
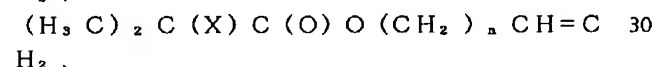
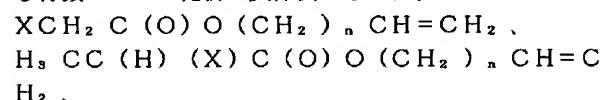
【0040】原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン*



(式中、 R^3 は水素、またはメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^6 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^7 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)置換基

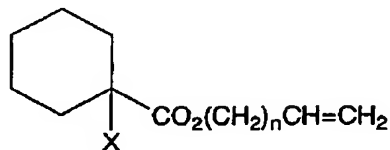
R^4 、 R^5 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^4 と R^5 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0042】一般式1で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物の具体例としては、

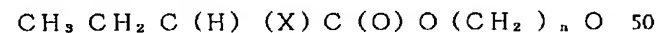
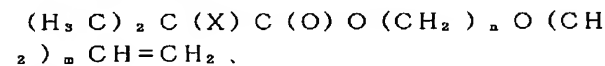
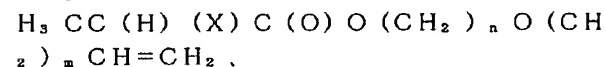
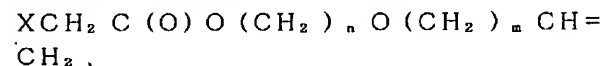


【0043】

【化2】



【0044】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)



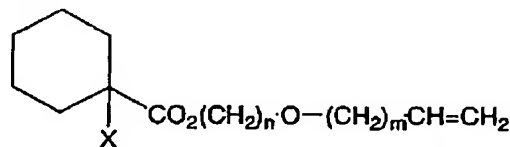
*化物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0041】アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としては限定されず、例えば、一般式1に示す構造を有するものが例示される。

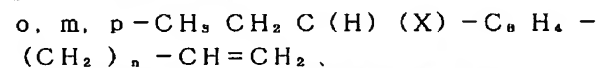
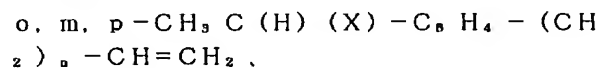
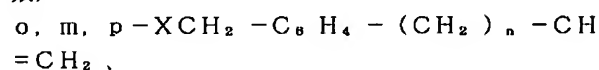


【0045】

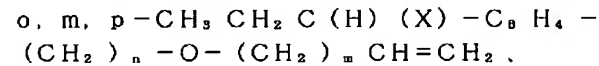
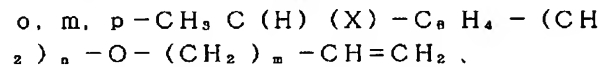
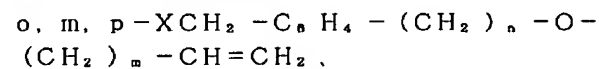
【化3】



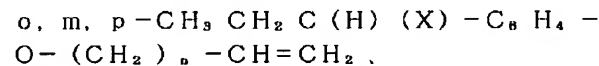
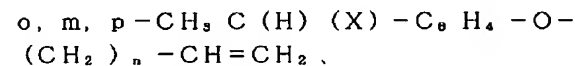
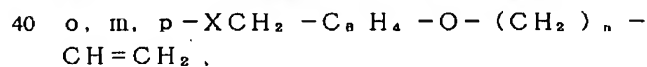
【0046】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 n は1~20の整数、 m は0~20の整数)



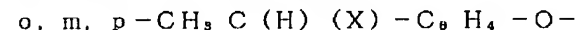
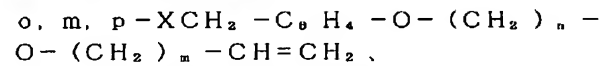
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 n は1~20の整数、 m は0~20の整数)

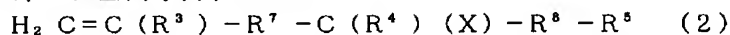


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)



13

$(\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、
 $o, m, p - \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 -$
 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、Xは上記に同じ、 R^6 は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

【0048】 R^6 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^6 として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^7 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^6 としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0049】一般式2の化合物を具体的に例示するならば、

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC} \times 30$



(3)

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、Xは上記に同じ、 R^6 、 R^{10} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}^1)_3\text{SiO}-$ (R^1 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R^1 は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

【0052】一般式3の化合物を具体的に例示するならば、

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

14

* 素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

【0047】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式2で示される化合物が挙げられる。

※ (H)(X) $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{CO}_2\text{R}$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_5$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_5$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

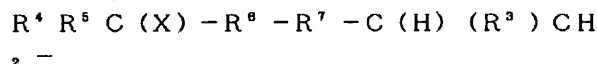
【0050】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

$o, m, p - \text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{X}$ 、

$o, m, p - \text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{X}$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。

【0051】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式3に示す構造を有するものが例示される。



$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

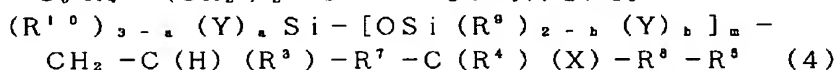
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

50

15

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi$
 $(CH_3)(OCH_3)_2$ 、
 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_m-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、
 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_m-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、
 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_m-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_2-O-*$



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、a、b、m、X、Yは上記に同じ)
 【0054】このような化合物を具体的に例示するならば、

$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_5C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_5C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_6C(H)(X)-CO_2R$

16

$* (CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 o, m, p- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0053】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式4で示される構造を有するものが例示される。

H_5 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。

【0055】上記ヒドロキシシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

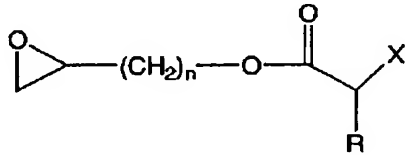
$HO-(CH_2)_n-OC(O)C(H)(R)(X)$
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)
 【0056】上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

$H_2N-(CH_2)_n-OC(O)C(H)(R)(X)$
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

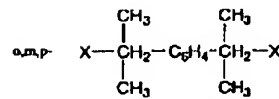
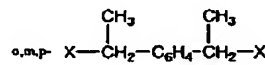
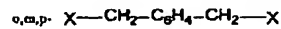
【0057】上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0058】

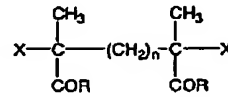
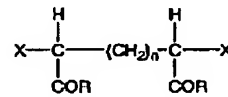
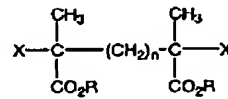
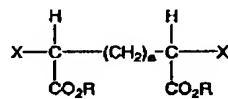
【化4】



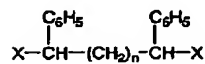
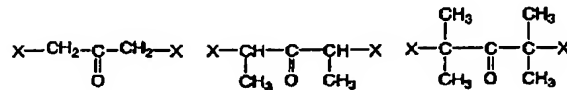
*



(式中、C6H4はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

*【0059】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

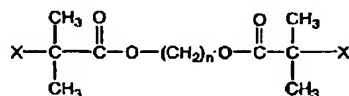
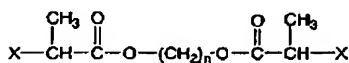
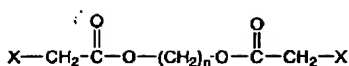
【0060】

【化5】

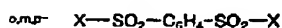
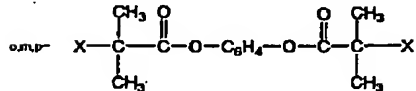
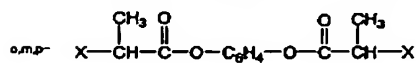
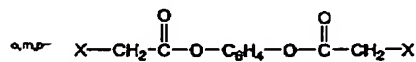
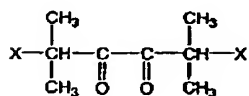
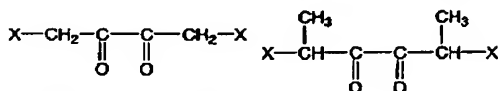
【0061】

【化6】

19



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【0062】等があげられる。この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0063】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯

20

体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0064】重合は無溶剤または各種の溶剤中に行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。また、限定はされないが、重合は0℃～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

【0065】<官能基>ビニル系重合体(1)の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合、エポキシ基等が好ましい。これら架橋性官能基は全てその用途/目的に応じ、使い分けることができる。

【0066】架橋性官能基の位置

本発明の硬化性組成物を発泡、硬化させてなる発泡体にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性官能基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性官能基が分子鎖末端に有するものである。

【0067】上記架橋性官能基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に開示されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性官能基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、 M_w/M_n で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有するビニル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

【0068】以下にこれらの官能基について説明する。

架橋性シリル基

本発明の架橋性シリル基としては、一般式5；

$$- [\text{Si}(\text{R}^0)_{2-b}(\text{Y})_b\text{O}]_m - \text{Si}(\text{R}^{10})_{3-a}(\text{Y})_a \quad (5)$$

{式中、 R^0 、 R^1 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または(R')、 $SiO-(R')$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^0 または R^1 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)で表される基があげられる。

【0069】加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0070】加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1〜3個の範囲で結合することができ、 $(a + \Sigma b)$ は1〜5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式

$$-S i (R^{10})_g - A(Y)_g \quad (6)$$

(式中、 R^{10} 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

【0071】アルケニル基

本発明におけるアルケニル基は、限定はされないが、一般式7で表されるものであることが好ましい。

$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2) - \quad (7)$$

(式中、R¹は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基である)

【0072】一般式7において、 $R^{1'}$ は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基であり、具体的には以下のような基が例示される。 $-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_2-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-C_6H_5$

$\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ (n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下) これらの内では、水素原子が好ましい。

【0073】さらに、限定はされないが、重合体(I)のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共役するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

【0074】アミノ基

本発明におけるアミノ基としては、限定はされないが、
 $-NR^{12}$

($R^{1,2}$ は水素または炭素数 1~20 の 1 価の有機基であり、2 個の $R^{1,2}$ は互いに同一でもよく異なっているもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。) が挙げられるが、

$$= (\text{NR}^{1/2})^+ \text{X}^-$$

($R^{1,2}$ は上記と同じ。 X^- は対アニオン。) に示されるアンモニウム塩であっても何ら問題はない。

【0075】上記式中、 $R^{1,2}$ は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、例えば、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基等が挙げられる。2個の $R^{1,2}$ は互いに同一でもよく、異なってもよい。また、他端において相互に連結し、環状構造を形成してもよい。

【0076】重合性の炭素-炭素二重結合

重合性の炭素-炭素二重結合を有する基は、好ましくは、一般式 8 :

$$-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{R}^{1,3})=\text{CH}_2 \quad (8)$$

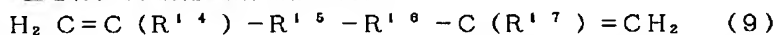
(式中、 $R^{1'}$ は水素、または、炭素数1~20の一価の有機基を表す。)で表される基であり、更に好ましくは、 $R^{1'}$ が、水素、または、メチル基である基である。

【0077】一般式8において、 R^{1a} の具体例としては特に限定されず、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられるが、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

【００７８】＜官能基導入法＞以下に、本発明のビニル系重合体（１）への官能基導入法について説明するが、これに限定されるものではない。まず、末端官能基変換により架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を導入する方法について記述する。これらの官能基はお互いに前

駆体となりうるので、架橋性シリル基から溯る順序で記述していく。

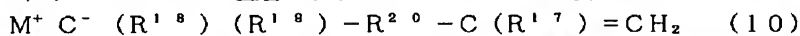
【0079】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、(A)アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法(B)水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法(C)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法(D)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方*



(式中、 R^{14} は水素またはメチル基を示し、 R^{15} は $-C(O)O-$ 、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を示し、 R^{16} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 R^{17} は水素、または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基を示す)

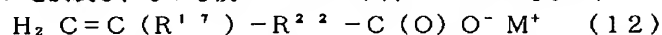
【0082】なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0083】(A-b)リビングラジカル重合によりビ*



(式中、 R^{17} は上記に同じ、 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す) R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0086】(A-e)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンや*



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)などが挙げられる。

【0088】上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述

*法(E)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法;などがあげられる。

【0080】(A)の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

【0081】(A-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式9に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

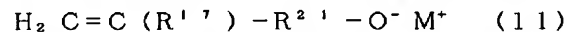
※ニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0084】(A-c)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0085】(A-d)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式10に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

★アセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0087】(A-f)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)

のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

【0089】またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニ

ル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

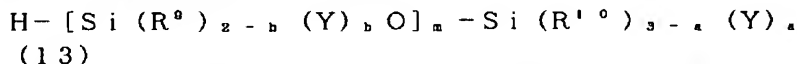
(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法；等が挙げられる。

【0090】本発明では(A-a)(A-b)のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系*



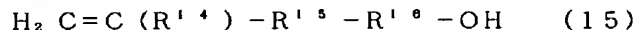
(式中、 R^0 、 R^1 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO} - (\text{R}')$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^0 または R^1 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $\text{a} + \text{mb} \geq 1$ であることを満足するものとする。)

【0093】これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式14



(式中、 R^1 、 Y 、 a は前記に同じ)で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0094】上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラ※



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は上記に同じ)

【0096】なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0097】(B-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのような

*重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。

【0091】反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。

【0092】また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式13で示される化合物が例示される。

※ン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。

【0095】(B)および(A-g)~(A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記的一般式15に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

アルケニルアルコールを反応させる方法。

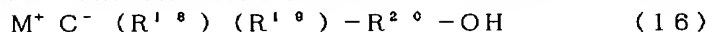
【0098】(B-c)例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0099】(B-d)例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0100】(B-e)例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系

モノマーをラジカル重合させる方法。

【0101】(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させ*



(式中、 R^{1^*} 、 R^{1^*} 、 R^{2^*} 、は上記に同じ) R^{1^*} 、 R^{1^*} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0103】(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0104】(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式17あるいは18に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



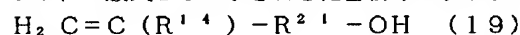
(式中、 R^{2^*} および M^+ は前記に同じ)



(式中、 R^{2^*} および M^+ は前記に同じ)

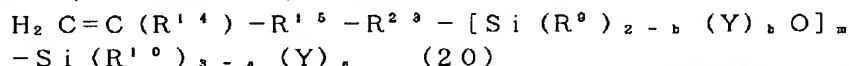
【0105】(B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0106】このような化合物としては特に限定されないが、一般式19に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{1^*} および R^{2^*} は上述したものと同様である。)

【0107】上記一般式19に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリル※



(式中、 R^0 、 R^{1^*} 、 R^{1^*} 、 R^{1^*} 、 Y 、 a 、 b 、 m は上記に同じ。 R^{2^*} は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

【0112】一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0113】(D)の連鎖移動剤法で用いられる、架橋

※ることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0102】(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式16に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

※アルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。等が挙げられる。

【0108】本発明では(B-a)~(B-e)及び10 (B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。

【0109】反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(B-i)の方法がさらに好ましい。

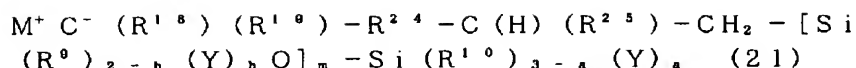
【0110】また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えばγ-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

【0111】(C)の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのような、下記一般式20で示すものが挙げられる。

40 性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

【0114】(E)の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式21で示すものが挙

げられる。



(式中、 R^a 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 Y 、 a 、 b 、 m 、は前記に同じ。 R^{2c} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 R^{2d} は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。) R^{1e} 、 R^{1f} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0115】エポキシ基

本発明において反応性官能基を末端に有するビニル系重合体は、限定はされないが、以下の工程：

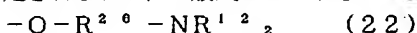
- (1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することによってビニル系重合体を製造し；
- (2) 続いて反応性官能基とエチレン性不飽和基を併せ持つ化合物を反応させる；ことにより製造される。また、原子移動ラジカル重合において、重合終期にアリールアルコールを反応させ、その後、水酸基とハロゲン基で

【0116】アミノ基

アミノ基を少なくとも1つ主鎖末端に有するビニル系重合体を製造する方法としては、以下の工程が挙げられる。

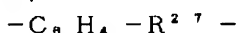
- (1) ハロゲン基を少なくとも1つ主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、(2) 末端ハロゲン基を、アミノ基含有化合物を用いてアミノ基を有する置換基に変換する。

【0117】アミノ基を有する置換基としては、特に限定されないが、一般式22に示される基が例示される。

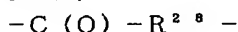


(式中、 R^{2e} は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{12} は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の R^{12} は互いに同一でもよく異なっていることもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

【0118】上記一般式22において、 R^{2e} は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基であり、例えば炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基などが挙げられるが、

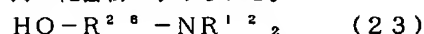


(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 R^{2f} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～14の2価の有機基を表す。) または、



(式中、 R^{2g} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す。) が好ましい。

【0119】ビニル系重合体の末端ハロゲンを変換することにより、重合体末端にアミノ基を導入することができる。置換方法としては特に限定されないが、反応を制御しやすいという点からアミノ基含有化合物を求核剤とする求核置換反応が好ましい。このような求核剤として例えば、一般式23に示される水酸基とアミノ基を併せ持つ化合物が挙げられる。

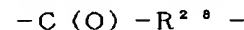


(式中、 R^{2h} は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{12} は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の R^{12} は互いに同一でもよく異なっていることもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

【0120】上記一般式23において、 R^{2h} は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基であり、例えば炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基などが挙げられる。これらの水酸基とアミノ基を併せ持つ化合物の中で、 R^{2h} が、



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 R^{2i} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～14の2価の有機基を表す) で表されるアミノフェノール類；



(式中、 R^{2j} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す) で表されるアミノ酸類；が好ましい。

【0121】具体的な化合物として、例えばエタノールアミン； o 、 m 、 p -アミノフェノール； o 、 m 、 p - $NH_2-C_6H_4-CO_2H$ ；グリシン、アラニン、アミノブタン酸等が挙げられる。

【0122】アミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物を求核剤として用いることもできる。このような化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式24に示される化合物が挙げられる。

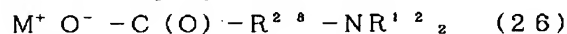
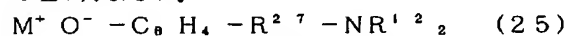


(式中、 R^{2k} は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{12} は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の R^{12} は互いに同一でもよく異な

っていてもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。)

【0123】上記一般式24において、 M^+ は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。上記4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピベリジニウムイオン等が挙げられる。

【0124】上記のアミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物のうち、置換反応のコントロールがし易い、入手が容易であるという点から、一般式25に示すアミノフェノール類の塩、または一般式26に示すアミノ酸類の塩が好ましい。



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 R^2 は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~14の2価の有機基、 R^3 は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す。 R^{12} は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の R^{12} は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。 M^+ は上記と同じ。) 一般式24~26に示されるオキシアニオンを有する化合物は、一般式23に示される化合物を塩基性化合物と作用させることにより容易に得られる。

【0125】塩基性化合物としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等が挙げられる。上記塩基の使用量は、特に制限はないが、上記前駆体に対して、0.5~5当量、好ましくは0.8~1.2当量である。

【0126】上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフ

ラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0127】 M^+ が4級アンモニウムイオンであるオキシアニオンを有する化合物は、 M^+ がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0128】重合体末端ハロゲンの置換反応に用いられる溶媒は各種のものが使用されてよい。例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0129】反応温度は0~150℃で行うことができる。また、アミノ基含有化合物の使用量は、特に制限されないが、重合体末端ハロゲンに対して、1~5当量であり、好ましくは1~1.2当量である。

【0130】求核置換反応を加速するために、反応混合物中に塩基性化合物を添加してもよい。このような塩基性化合物としては既に例示したもののほかに、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。

【0131】求核置換反応に用いられるアミノ基含有化

10

20

30

40

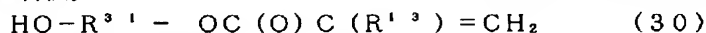
50

合物のアミノ基が、求核置換反応に影響を及ぼす場合には、適当な置換基により保護することが好ましい。このような置換基としては、ベンジルオキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、9-フルオレニルメトキシカルボニル基等が例示される。また、アジドアニオンによりビニル系重合体のハロゲン末端を置換した後、LAH等により還元する方法が挙げられる。

【0132】重合性の炭素-炭素二重結合

本発明の重合体(1)に重合性の炭素-炭素二重結合を導入する方法としては、限定はされないが、以下のよう

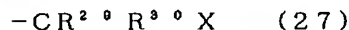
な方法が挙げられる。
①ビニル系重合体のハロゲン基を、ラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物で置換することにより製造する方法。具体例としては、一般式27で表される構造を有するビニル系重合体と、一般式28で示される化合物との反応による方法。



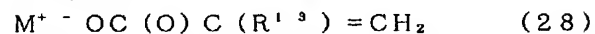
(式中、 R^{1*} は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 R^{1*} は炭素数2~20の2価の有機基を表す。)

【0135】以下にこれらの各方法について詳細に説明する。上記①の方法について説明する。

①一般式27で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式28で示される化合物との反応による方法。



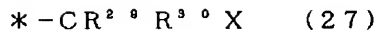
(式中、 R^{2*} 、 R^{3*} は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



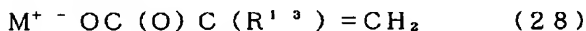
(式中、 R^{1*} は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

【0136】一般式27で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

【0137】一般式28で表される化合物としては特に限定されないが、 R^{1*} の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。 M^+ はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオ

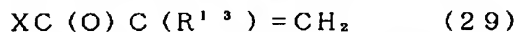


(式中、 R^{2*} 、 R^{3*} は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、 R^{1*} は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

【0133】②水酸基を有するビニル系重合体と、一般式29で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^{1*} は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

【0134】③水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式30で示される化合物との反応による方法。

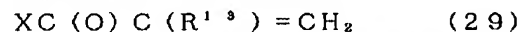


ン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルベリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式28のオキシアニオンの使用量は、一般式27のハロゲン基に対して、好ましくは1~5当量、更に好ましくは1.0~1.2当量である。

【0138】この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0~150℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは室温~100℃で行う。

【0139】上記②の方法について説明する。

②水酸基を有するビニル系重合体と、一般式29で示される化合物との反応による方法。

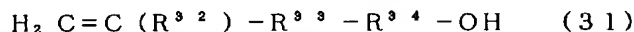


(式中、 R^{1*} は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

【0140】一般式29で表される化合物としては特に限定されないが、 R^{1*} の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

【0141】水酸基を、好ましくは末端に、有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水

酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

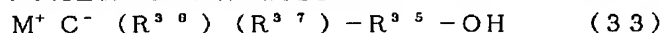


(式中、 R^{32} は炭素数1~20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{33} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表す。 R^{34} は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^{33} がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^{33} がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

【0143】なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0144】(b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

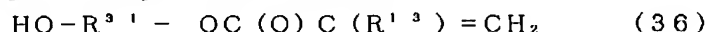
【0145】このような化合物としては特に限定されない※



(式中、 R^{35} は上述したものと同様である。 R^{36} および R^{37} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 R^{36} および R^{37} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (アミド基)、 $-\text{COSR}$ (チオエステル基)、 $-\text{CN}$ (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基 R は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{36} および R^{37} としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ が特に好ましい。)

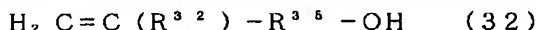
【0149】(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式27で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0150】(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式27で表されるハロゲンを少なくとも1個有する★



※【0142】(a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式31等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

※いが、一般式32に示される化合物等が挙げられる。



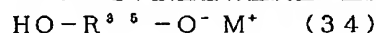
(式中、 R^{32} は上述したものと同様である。 R^{35} は1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。)

【0146】上記一般式32に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリールアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

【0147】(c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式27で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0148】(d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式27で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式33に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

★ビニル系重合体に、下記一般式34等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式35等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^{35} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^{35} および M^+ は上述したものと同様である。)

【0151】本発明では(a)~(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。また(c)~(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

【0152】上記③の方法について説明する。

③水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式36で示される化合物との反応による方法。

(式中、 $R^{1\sim 3}$ は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 $R^{3\sim 1}$ は炭素数2~20の2価の有機基を表す。)

【0153】一般式36で表される化合物としては特に限定されないが、 $R^{1\sim 3}$ の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 、等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。具体的な化合物としては、メタクリ酸2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

【0154】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいづれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0155】よりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物(b)としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

【0156】<<高分子可塑剤(II)について>>本発明で用いる高分子可塑剤(II)は、数平均分子量500~15000の重合体であり、この高分子可塑剤の添加により、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキッド塗料を塗布した場合の乾燥性を改良できる。

【0157】上記高分子可塑剤の数平均分子量は、500~15000の重合体であるが、好ましくは800~10000であり、より好ましくは1000~8000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキッド塗装性も改善できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

【0158】このような高分子可塑剤の具体例としては、例えば、前述のビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレン

リコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン、塩化パラフィン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0159】これらの高分子可塑剤のうちで、ビニル系重合体(I)と相溶するものが好ましい。中でも相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でも(メタ)アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がさらに好ましい。前記重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。上記高分子可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また必要によっては物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤と併用してもよい。

【0160】前記高分子可塑剤(II)の使用量は、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(I)100重量部に対して5~150重量部、好ましくは10~120重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0161】<<硬化性組成物>>本発明の硬化性組成物においては、各架橋性官能基に応じて、硬化触媒や硬化剤が必要になるものがある。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

【0162】<硬化触媒・硬化剤>

架橋性シリル基の場合

架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0163】このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫ジエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステ

10

20

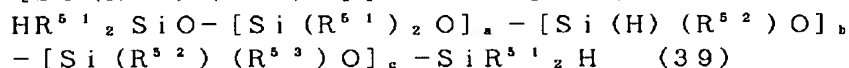
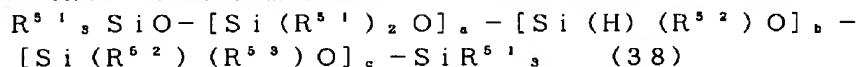
30

40

50

アレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の4価のスズ化合物類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 (DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

【0164】これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(I)100部(重量部、以下同じ)に対して0.1~20部程度が好ましく、1~10部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が*



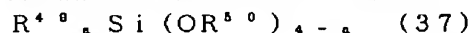
(式中、 R^{51} および R^{52} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{53} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示す。aは $0 \leq a \leq 100$ 、bは $2 \leq b \leq 100$ 、cは $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。)一般式40で表される環状シロキサン；

【0170】

【化7】

*生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

【0165】本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式37



(式中、 R^{40} および R^{50} は、それぞれ独立に、炭素数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。)で示されるシラノール基をもたないケイ素化合物を添加しても構わない。

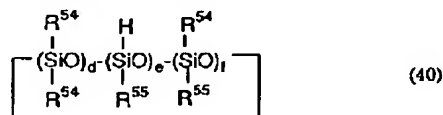
【0166】前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式(1)中の R^{40} が、炭素数6~20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

【0167】このケイ素化合物の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(1)100部に対して0.01~20部程度が好ましく、0.1~10部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

【0168】アルケニル基の場合

アルケニル基を用いて架橋させる場合は、限定はされないが、ヒドロシリル基含有化合物を硬化剤とし、ヒドロシリル化触媒を用いてヒドロシリル化反応により架橋させることが好ましい。

【0169】ヒドロシリル基含有化合物としては、アルケニル基を有する重合体と架橋により硬化できるヒドロシリル基含有化合物であれば特に制限はなく、各種のものを用いることができる。例えば、一般式38または39で表される鎖状ポリシロキサン；

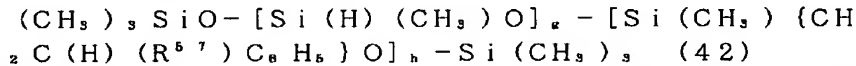
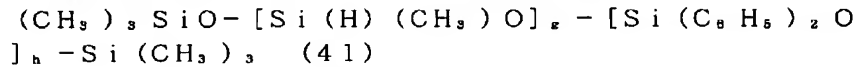


【0171】(式中、 R^{54} および R^{55} は炭素数1~6のアルキル基、または、フェニル基、 R^{56} は炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示す。dは $0 \leq d \leq 8$ 、eは $2 \leq e \leq 10$ 、fは $0 \leq f \leq 8$ の整数

41

を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)等の化合物を用いることができる。

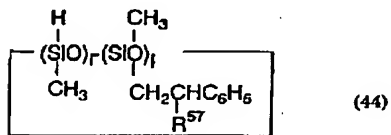
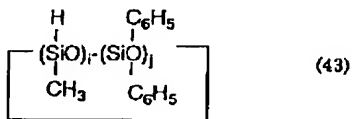
【0172】これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも



(式中、 R^{57} は水素またはメチル基を示す。 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

【0173】

【化8】



【0174】(式中、 R^{57} は水素、またはメチル基を示す。 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ を満たす整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

【0175】ヒドロシリル基含有化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化

42

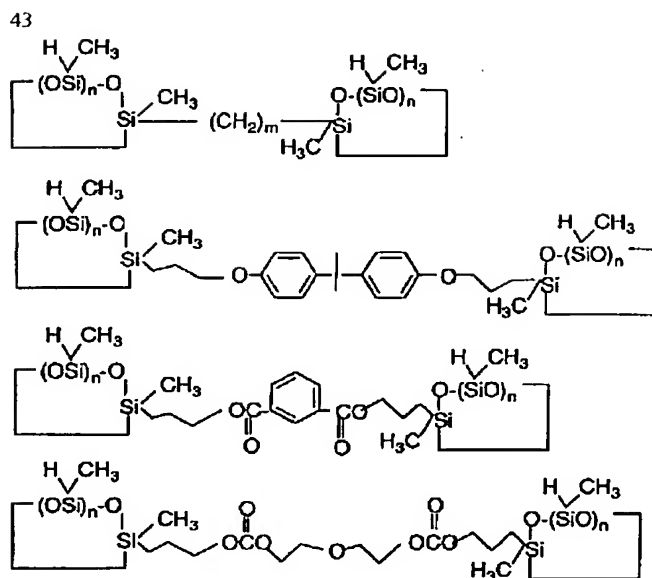
* (メタ) アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式41、42で表される鎖状シロキサンや、一般式43、44で表される環状シロキサンが好ましい。

合物に対し、一般式38から44に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O、O'-ジアリルビスフェノールA、3,3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0176】上記一般式38から44に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには(A)成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0177】

【化9】



【0178】重合体と硬化剤は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきの強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0179】重合体と硬化剤との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に

限定されず、例えば、有機過酸化化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0180】ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアシルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン

のようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

【0181】また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、ビニル系重合体(I)のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

【0182】硬化温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃、さらに好ましくは80℃～150℃で硬化させるのがよい。

【0183】水酸基の場合

本発明の水酸基を有する重合体は、水酸基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体例としては、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲ

ン化物等が挙げられる。これらの硬化剤を使用して硬化物を作成する際には、それぞれ適当な硬化触媒を使用することができる。

【0184】アミノ基の場合

本発明のアミノ基を有する重合体は、アミノ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体例としては、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合物等の

【0185】エポキシ基の場合

本発明のエポキシ基を有する重合体の硬化剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪族アミン類、脂環族アミン類、芳香族アミン類；酸無水物；ポリアミド；イミダゾール類；アミンイミド；ユリア；メラミンとその誘導体；ポリアミンの塩；フェノール樹脂；ポリメルカプタン、ポリスルフィド；芳香族ジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレンニウム塩等の光・紫外線硬化剤等が用いられる。

【0186】重合性の炭素-炭素二重結合の場合

重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体は、その重合性の炭素-炭素二重結合の重合反応により架橋させることができる。架橋の方法としては、活性エネルギー線で硬化するもの、あるいは、熱で硬化するものが挙げられる。活性エネルギー線硬化性組成物においては、光重合開始剤が光ラジカル開始剤、あるいは、光アニオン開始剤であることが好ましい。熱硬化性組成物においては、熱重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸

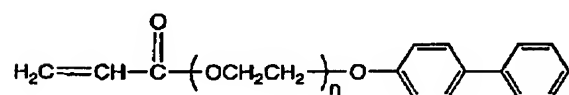
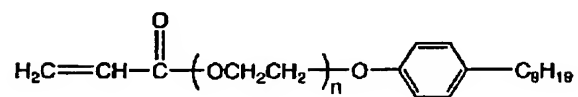
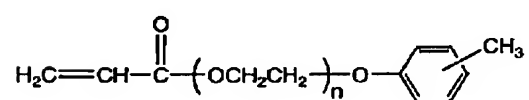
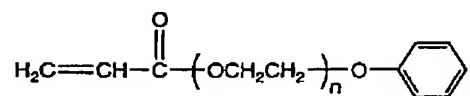
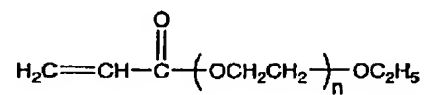
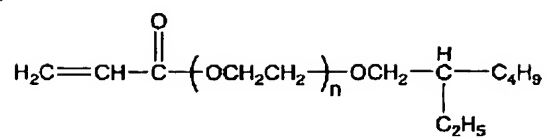
物、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものであるが好ましい。

【0187】以下に詳細にこれらの架橋反応について説明する。重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体を架橋させる場合には、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、アクリル官能性基を持つものが好ましい。

【0188】上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

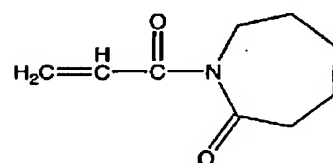
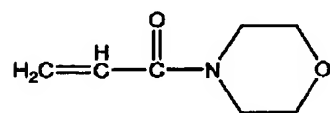
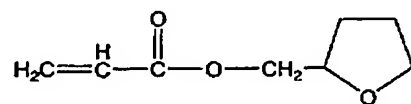
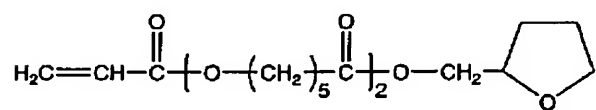
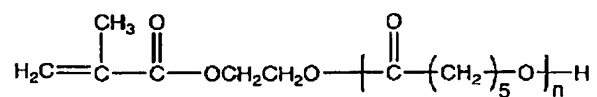
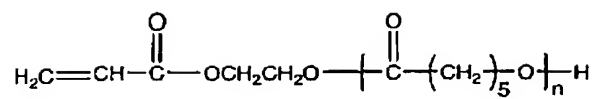
【0189】

【化10】



【0190】

【化11】

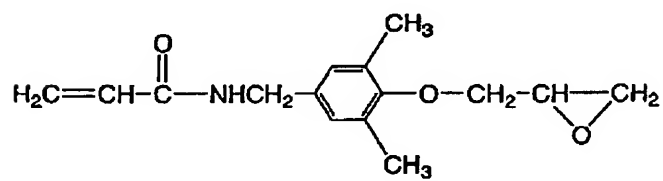
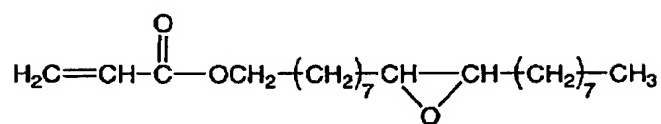
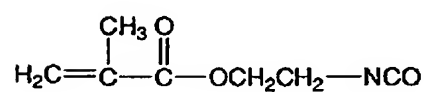
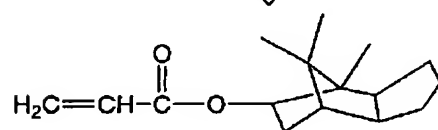
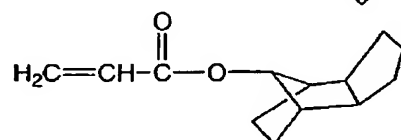
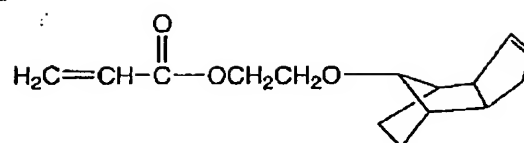


【0191】

30 【化12】

51

52

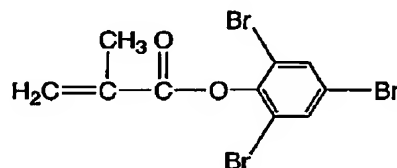
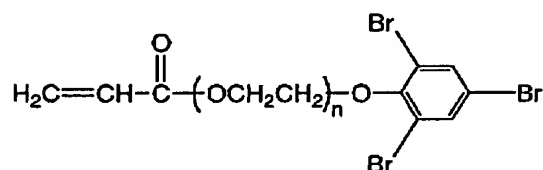
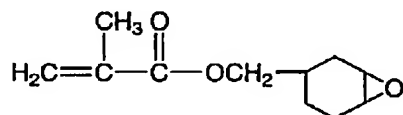
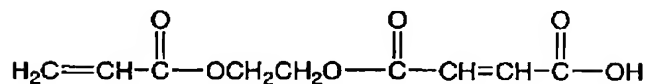
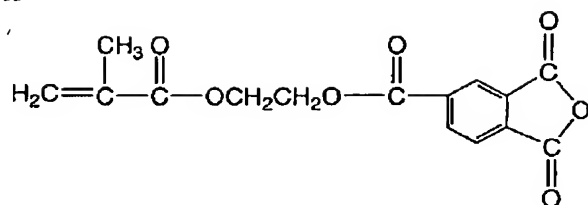


[0192]

[化13]

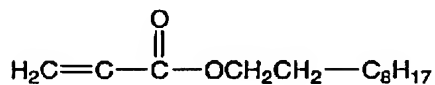
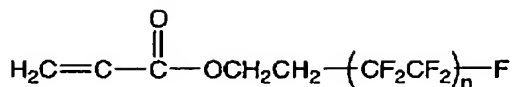
53

54



【0193】

【化14】



【0194】スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

【0195】多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジベンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス（ヒドロキ

シエチル）イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-（2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル）-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラブプロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0196】オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソ

ホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)から得られたウレタン樹脂を水酸基含有(メタ)アクリレート(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等)を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0197】これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。また、アクリル官能性基を有するモノマー及び/又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

【0198】重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、UVや電子線などの活性エネルギー線によることが好ましい。活性エネルギー線により架橋させる場合には、光重合開始剤を含有することが好ましい。

【0199】本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ベンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、3,9-ジクロロキサントール、3-クロロ-8-ノニルキサントール、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントール等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

【0200】また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-11

1402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0201】光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001~10重量部が好ましい。

【0202】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光重合開始剤開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

【0203】また、重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、熱によることが好ましい。活性エネルギー線により架橋させる場合には、熱重合開始剤を含有することが好ましい。

【0204】本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が含まれる。適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO 33)、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩(VAZO 50)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(VAZO 52)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(VAZO 64)、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル(VAZO 67)、1,1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)(VAZO 88)(全てDuPont Chemicalから入手可能)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート)(V-601)(和光純薬より入手可能)等が挙げられる。

【0205】適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(Perkadox 16S)(Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシビバレート(Lupersol 11)(Elf Atochemから入手可能)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(Trigonox 21-C50)(Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【0206】適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。適切なレドックス(酸化還元)開始剤としては、限定されるわけで

10

20

30

40

50

はないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

【0207】他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなビナール等が挙げられる。好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、t-ブチルパーオキシビバレート、及びジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

【0208】本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01〜5重量部、より好ましくは約0.025〜2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が使用されるかのような量である。

【0209】本発明の熱硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、重合体(1)及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃〜250℃の範囲内が好ましく、70℃〜200℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分〜10時間の範囲内である。

【0210】<接着性付与剤>本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、γ-イソシアネートプロビルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロビルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロビルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロビルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類；γ-アミノプロビルトリメトキシシラン、γ-アミノプロビルトリエトキシシラン、γ-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロビルメチルジエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロビルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロビルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロビルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロビルメチルジエトキシシラン、γ-ウレイドプロビルトリメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ベンジル

γ-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ベンジルベンジルγ-アミノプロビルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；γ-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；β-カルボキシエチルトリエトキシシラン、β-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-β-(カルボキシメチル)アミノエチルγ-アミノプロビルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロビルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；γ-クロロプロビルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0211】本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、架橋性官能基含有重合体100部に対し、0.1〜20部の範囲で使用される。特に、0.5〜10部の範囲で使用するのが好ましい。本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンブライマー条件またはブライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンブライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

【0212】シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

【0213】<充填剤>本発明の硬化性組成物には、各

種充填材が必要に応じて用いられる。前記充填材の具体例としては、たとえば、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、フュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材などがあげられる。これら充填材のうちでは沈降性シリカ、フュームドシリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、熔融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。これらの充填材は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。充填材を用いる場合の使用量は、限定はされないが、ビニル系重合体（I）100部に対して10～1000部が好ましく、50～300部がさらに好ましい。

【0214】＜物性調整剤＞本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2

種以上併用してもよい。

【0215】＜チクソ性付与剤（垂れ防止剤）＞本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0216】その他の添加剤

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤が添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

【0217】本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。

【0218】＜用途＞本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガasket、成型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

【0219】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

61

【0220】（製造例1）還流管および攪拌機付きの10Lのセパラブルフラスコに、CuBr（42.0g、0.293mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（559mL）を加え、オイルバス中70℃で45分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（1.00kg）、2、5-ジブromoアジピン酸ジエチル（176g、0.488mol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（4.00mL、3.32g、19.2mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（4.00kg）を190分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（4.00mL、3.32g、0.0192mol）を追加した。反応開始より310分経過後に1，7-オクタジエン（1.44L、1.07kg、9.75mol）、トリアミン（20.5mL、17.0g、98.1mol）を加え、引き続き70℃で210分加熱攪拌した。反応混合物をヘキサンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体（重合体〔1〕）を得た。重合体〔1〕の数平均分子量は14000、分子量分布は1.3であった。

【0221】還流管付10Lセパラブルフラスコに、重合体〔1〕（2.7kg）、安息香酸カリウム（142g）、N，N-ジメチル酢酸アミド（2.7L）を仕込み、窒素気流下70℃で25時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN，N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な安息香酸カリウムを活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体〔2〕を得た。

【0222】還流管付2L丸底フラスコに、重合体〔2〕（2.7kg）、珪酸アルミ（540g、協和化学製、キョーワード700PEL）、トルエン（2.7L）を仕込み、窒素気流下100℃で5時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体〔3〕を得た。

【0223】1L耐圧反応容器に重合体〔3〕（760g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（46.3mL、0.38mol）、オルトギ酸メチル（13.7mL、0.13mmol）、および0価白金の1，1，3，3-テトラメチル-1，3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 10^{-3} 当量とした。反応混合物を100℃で1時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体（重合体〔4〕）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGP

62

C測定（ポリスチレン換算）により15000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子当りに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.0個であった。

【0224】（製造例2）還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr（22.4g、0.156mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（112mL）を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（0.20kg）、2-ブromoproピオン酸メチル（86.9g、0.520mol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（0.19mL、0.18g、1.04mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（0.80kg）を150分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（1.81mL、1.71g、9.88mmol）を追加した。引き続き70℃で230分加熱攪拌した。反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体（重合体〔5〕）を得た。重合体〔5〕の数平均分子量は2600、分子量分布は1.18であった。

【0225】還流管付2Lセパラブルフラスコに、重合体〔5〕（0.937kg）、酢酸カリウム（73.5g）、N，N-ジメチル酢酸アミド（0.8L）を仕込み、窒素気流下70℃で5時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN，N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な安息香酸カリウムを活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体〔6〕を得た。

【0226】（実施例1）製造例1で得られた重合体〔4〕100部に、各種高分子可塑剤を50部混合し、4価Sn触媒（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）1部を用い攪拌混合した後、減圧脱泡し、2mm厚のシート状硬化物を作製した。硬化養生は室内で2日、その後50℃で3日静置した。硬化後のシート状硬化物から2（1/3）号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて引張試験を行なった（測定条件：23℃、200mm/min）。結果を表1に示した。

【0227】（比較例1）実施例1の高分子可塑剤を低分子の可塑剤に置き換えその他については実施例1と同様にして硬化物を作製。同様に引張試験を行なった。結果を表1に示した。

【0228】

【表1】

各種可塑剤を用いた時の粘度と初期の引張物性

	組成	可塑剤	分子量	粘度 (Pa·s)	M50	Tmax	Eb(%)
実施例1	アクリル系	重合体[6]	2600	37	0.05	0.14	180
	アジピン酸 ジエステル系	ジエステル-1	3100	31	0.07	0.15	100
		ジエステル-2	2700	28	0.08	0.20	130
		ジエステル-3	2800	25	0.07	0.14	100
		ジエステル-4	1800	16	0.06	0.14	120
比較例1	フタレート系	DOP	390	6	0.05	0.07	70
		DOTP	394	6	0.05	0.07	70
	アジネート系	DOA	370	3	0.05	0.07	70
		DINA	398	18	0.05	0.07	70
	トリメリット酸系	TOTM	548	10	0.06	0.11	100
	セバチン酸系	DOS	426	3	0.06	0.07	70
	ジリブテン系	ジリブテン-1	720	44	0.07	0.14	100
	アルキルベンゼン系	アルキルベンゼン-1	330	9	0.04	0.07	90
		アルキルベンゼン-2	325	7	0.05	0.15	140
	リン酸系	リン酸トリクレジル	368	8	0.07	0.08	60
参考	Si末端BA 重合体[4]	アテック	15000	58	0.16	0.26	90

【0229】（実施例2）実施例1で得られたシート状硬化物（ダンベル試験片）の中から数種について、150℃の乾燥機に静置した。一定期間後に取出して、実施例1と同様に引張試験を行なった。結果を表2に示した。

【0230】（比較例2）比較例1で得られたシート状

硬化物（ダンベル試験片）の中から数種について、実施例2と同様に150℃の乾燥機に静置した。一定期間後に取出して、実施例2と同様に引張試験を行なった。結果を表2に示した。

【0231】

【表2】

各種可塑剤による耐熱性(引張物性)への影響

150℃			初期	1W後	4W後
実施例 2	アクリル可塑剤 重合体[6]	M50(MPa)	0.05	0.06	0.04
		Tb(MPa)	0.14	0.24	0.20
		Eb(%)	180	230	230
	ポリエステル系 (ポリエステル-1)	M50(MPa)	0.07	0.10	0.19
		Tb(MPa)	0.15	0.20	0.34
		Eb(%)	100	100	90
比較例 2	DOP	M50(MPa)	0.05	0.13	0.19
		Tb(MPa)	0.07	0.22	0.38
		Eb(%)	70	90	90
	DINA	M50(MPa)	0.05	0.13	0.17
		Tb(MPa)	0.07	0.29	0.38
		Eb(%)	70	110	100
	TOTM	M50(MPa)	0.06	0.05	0.09
		Tb(MPa)	0.11	0.12	0.15
		Eb(%)	100	120	90
	ポリブテン系 (ポリブテン-1)	M50(MPa)	0.07	0.08	0.13
		Tb(MPa)	0.14	0.22	0.26
		Eb(%)	100	120	100
	アセチンベンゼン -1	M50(MPa)	0.04	0.15	0.21
		Tb(MPa)	0.07	0.28	0.38
		Eb(%)	90	100	90
	アセチンベンゼン -2	M50(MPa)	0.05	0.12	0.18
		Tb(MPa)	0.15	0.28	0.37
		Eb(%)	140	130	100
参考例	アクリル 重合体[4] (ポリマー単独)	M50(MPa)	0.16	0.15	0.18
		Tb(MPa)	0.26	0.29	0.41
		Eb(%)	90	100	110

【0232】(実施例3) 実施例1で得られたシート状硬化物(ダンベル試験片)の中から数種について、サンシャインウェザーメーター(スガ試験機製WEL-SUN-DC型、ブラックパネル温度63℃、照射2時間中、降雨時間18分)に設置した。一定期間後に取出して、実施例1と同様に引張試験を行なった。結果を表3に示した。

【0233】(比較例3) 比較例1で得られたシート状

硬化物(ダンベル試験片)の中から数種について、サンシャインウェザーメーター(スガ試験機製WEL-SUN-DC型、ブラックパネル温度63℃、照射2時間中、降雨時間18分)に設置した。一定期間後に取出して、実施例3と同様に引張試験を行なった。結果を表3に示した。

【0234】

【表3】

各種可塑剤による耐候性(引張物性)への影響

サンシャインケミカル・メーカー(SNM)			初期	500h後
実施例3	アクリル可塑剤 重合体[6]	M50(MPa)	0.05	0.05
		Tb(MPa)	0.14	0.15
		Eb(%)	180	170
	δ'エステル系 (δ'エステル-1)	M50(MPa)	0.07	0.08
		Tb(MPa)	0.15	0.15
		Eb(%)	100	90
比較例3	DOP	M50(MPa)	0.05	0.07
		Tb(MPa)	0.07	0.08
		Eb(%)	70	60
	DINA	M50(MPa)	0.05	—
		Tb(MPa)	0.07	0.05
		Eb(%)	70	40
	TOTM	M50(MPa)	0.06	—
		Tb(MPa)	0.11	0.04
		Eb(%)	100	30
	δ'リブテン系 (δ'リブテン-1)	M50(MPa)	0.07	0.08
		Tb(MPa)	0.14	0.14
		Eb(%)	100	80
	アキハベンゼン -1	M50(MPa)	0.04	0.06
		Tb(MPa)	0.07	0.09
		Eb(%)	90	80
	アキハベンゼン -2	M50(MPa)	0.05	—
		Tb(MPa)	0.15	0.05
		Eb(%)	140	20
参考例	アテック 重合体[4] (δ'リブ単独)	M50(MPa)	0.16	0.16
		Tb(MPa)	0.26	0.27
		Eb(%)	90	90

【0235】(実施例4) 実施例1で得られたシート状硬化物(ダンベル試験片)の中から数種について、各種アルキッド塗料を塗装し室内で静置した。一定期間後に塗装した表面を指触し、硬化具合を判定した。結果を表4に示した。

【0236】(比較例4) 比較例1で得られたシート状*

* 硬化物(ダンベル試験片)の中から数種について、各種アルキッド塗料を塗装し室内で静置した。実施例4と同様に一定期間後に塗装した表面を指触し、硬化具合を判定した。結果を表4に示した。

【0237】

【表4】

各種可塑剤によるアルキッド塗装性への影響

可塑剤 塗料種	重合体[6]	δ'エステル系 (δ'エステル-1)	δ'リブテン系 (δ'リブテン-1)	DOP	DOA
Schakelverf : SIGMA 社製	○/○	○/○	○/○	×/×	×/△
Rubbol AZ : Akzo 社製	△/○△	△/△	×/△	×/×	×/△
Sigmasolid semigloss : SIGMA 社製	△/○△	△/△	○△/○	×/×	×/×

(*) 1日後/7日後の結果を示した。

○: 完全硬化

△: タック(べたつき)有り

×: 未硬化

【0238】

【発明の効果】本発明は以下の2成分;

(A) 架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(I)、及び(B) 高分子可塑剤(II)、を含有

する硬化性組成物からなり、架橋性官能基含有ビニル系
重合体の硬化物の耐熱性、耐候性を長期にわたり保持 *

＊し、また、硬化物上へのアルキッド系塗料の塗装が容易
になった。

フロントページの続き

(72)発明者 清水 康雄

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80鐘淵
化学工業株式会社機能性材料R Dセンター
神戸研究所内

(72)発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80鐘淵
化学工業株式会社機能性材料R Dセンター
神戸研究所内